第27卷 第3期 2015年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

Q235钢与X70钢在新加坡土壤环境中1年腐蚀行为研究

杜翠薇[1] 王胜荣[1] 刘智勇[1] 李晓刚[1] 朱 敏[1] 李 琼[1] 黄一中[2] 刘 明[1]

1. 北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心 北京 100083;
2. 南洋理工大学 材料科学与工程学院材料科学系 新加坡 639798

摘要：通过土壤理化性质分析、现场埋样的腐蚀形貌观察、腐蚀产物的扫描电镜观察和X射线衍射分析以及腐蚀失重实验等分析手段，研究了国产X70钢和Q235钢在新加坡土壤中现场埋样1 a后的短期腐蚀行为特征。结果表明，新加坡土壤属于酸性土壤；埋样1 a后Q235钢平均腐蚀速率略大于X70钢，两种钢以局部腐蚀为主，Q235钢的局部腐蚀较严重；两种钢的腐蚀产物组成相似，均为Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeOOH和FeOCl，腐蚀产物表面粗糙，存在裂纹与空隙，从而加速局部腐蚀的进行。

关键词：X70钢 Q235钢 酸性土壤 土壤腐蚀

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)03-0231-06

Corrosion Behavior of Q235 and X70 Steels Buried in Soil at Singapore for One Year

DU Cuiwei[1], WANG Shengrong[1], LIU Zhiyong[1], LI Xiaogang[1], ZHU Min[1], LI Qiong[1], HUANG Yizhong[2], LIU Ming[1]

1. Corrosion and Protection Center, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Department of Materials, School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798

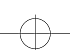
Abstract: The short-term corrosion behavior of X70 steel and Q235 steel buried for 1 a in soil of a select site at Singapore were investigated in terms of characterizing the corrosion products by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction, as well as the physical and chemical parameters of the soil, and measuring the corrosion mass lass. It was found that the soil at the select site was an acidic soil; where the average corrosion rate of Q235 steel was higher than that of X70 steel; the two steels all suffered form local corrosion, while that of Q235 steel was more serious; the corrosion products of these two steels were similar and mainly composed of Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeOOH and FeOCl, the surface of products were rough and there were some cracks in the products scale, which seemed harmful to its protectiveness.

Key words: X70 steel, Q235 steel, acidic soil, soil corrosion

1 前言

出于安全性与经济性的考虑，土壤中埋地金属结构的腐蚀在各种工业应用中越来越受到人们的关注，例如石油天然气工业，城市排水系统等[1-4]。不同的因素对金属材料在土壤中的腐蚀影响已经进行了广泛的研究，例如电阻率、pH值、含盐量、微生物

定稿日期：2014-07-22
基金项目：国家高技术发展计划项目 (2012AA040105) 资助
作者简介：杜翠薇，女，1972年生，博士，教授
通讯作者：杜翠薇，E-mail: dcw@ustb.edu.cn，研究方向为材料腐蚀与防护
DOI: 10.11903.1002.6495.2014.210



活性、土壤成分、孔隙率以及其他的物理参数[5-7]，但是由于土壤介质的复杂性，某些土壤特性对腐蚀的影响机理仍然无法完全清楚。一般来说土壤的电阻率越小，可溶性盐含量越高，酸度越大则土壤的腐蚀性越强。一些标准中指出，土壤的电阻率大于100 Ω·m时土壤的腐蚀较轻微。

研究发现金属材料在酸性土中的腐蚀与在中性或碱性土中的腐蚀有明显的不同[6-9]。红壤发育于热带和亚热带雨林、季雨林或常绿阔叶林植被下的土壤，主要特征是缺乏碱金属和碱土金属而富含铁、铝氧化物，呈酸性红色，可溶性的离子含量较少，有较高的电阻率 (大于100 Ω·m)。红壤土中可溶性离子含量较少，电阻率较高，土壤的腐蚀性应该较弱，但是实验发现长期暴露于鹰潭土壤中 (中国南方红壤土的代表) 的金属材料腐蚀较严重，尤其是碳钢材料[9]。碳钢材料在这种土壤中的腐蚀速率大于0.1 mm/a (mmpy)，腐蚀等级为严重或非常严重[10]。

新加坡位于典型的热带雨林气候区，常年气温恒定，年平均气温在25 ℃以上，日照时间长，降雨量大；相应的土壤也有较高的地温与较高的含水量，其土壤为砖红壤土，土壤呈酸性，与红壤土环境非常相似，但是新加坡砖红壤土含盐量较高，其中Cl^-含量比鹰潭红壤土高出1个数量级。目前石油天然气管道中应用较为广泛的是Q235与X70钢，管道材料埋地经过各种不同的土壤环境，在这种砖红土壤环境中开展碳钢材料的腐蚀研究还比较少，因此本文在这个背景下选取新加坡做为实验点开展Q235钢与X70钢的现场埋样实验，从而丰富了钢铁材料在国内外不同土壤环境中的腐蚀数据，为钢铁材料的使用与防护提供现场实验支持。

2 实验方法

实验材料为Q235钢和X70钢，材料的主要化学成分见表1，现场埋片的尺寸为80 mm×40 mm×4 mm，试样表面经200~1000号水磨砂纸打磨至光亮，边缘棱角和毛刺应尽量挫平，然后钢戳编号、清洗干燥、称重测量，试样大面周边5 mm范围用耐水硅胶密封、外观编号和测量表面积后，清洗表面，分装备用。

现场埋样埋设深度为1 m，试坑周围无杂散电流源，无污染。埋藏试样前坑底先回填10 cm厚细软土，再在其上均匀间隔竖直放置试片，试片间距约30 cm。回填时按挖出的土层顺序逆向回填，逐层夯实至回填土的厚度与密实度和原土相同。

埋样1 a后取出试片，去除表面的覆土，保留完整的锈层，用数码相机拍摄宏观照片，然后用扫描电子显微镜观察微观表面形貌，用小刀刮取表面少许腐蚀产物，采用Rigaku D/Max-RB12 kW X射线衍射仪 (XRD) 分析腐蚀产物的组成。用木刀将试片四周的硅胶封头及试片表面的腐蚀产物去除，采用除锈液 (500 mL 盐酸+500 mL 去离子水+3.5 g六次甲基四胺)[11]在超声波清洗机中将余下产物去除。除净腐蚀产物后，再用数码相机拍摄实物照片拍摄宏观形貌，采用FEI Quanta 250扫描电镜 (SEM) 观察试片表面腐蚀形貌。

去除腐蚀产物后，将试片清洗、干燥，并用电子天平称重，计算腐蚀速率 ($mm\cdot a^{-1}$)，计算公式为：

$$\upsilon=\frac{W_0-W_1-W_2}{\rho St} \tag{1}$$

式子中，υ为腐蚀失重速率，W_0为腐蚀实验前试片的原始重量，W_1为去除腐蚀产物后的试片质量，W_2为同种材料、同样尺寸的空白试片在除锈液中的质量损失，S为试片的暴露面积，t为试片的埋设时间，ρ为试片密度 (ρ_{Q235}=7.55 g/cm^3，ρ_{X70}=7.85 g/cm^3)。

同时利用电子显微镜与VHX-100K超景深三维显微镜测试点蚀坑深度，并计算点蚀因子[11]。

3 实验结果

3.1 金相组织分析

图1是Q235钢与X70钢的金相组织，从图中可以看出Q235钢的组织主要由铁素体组成，同时在三角区域含有少量的珠光体，X70钢的组织为多边形铁素体+马氏体-奥氏体二次相 (M-A岛) 组织。

3.2 新加坡土壤理化性质分析

通过对新加坡土壤理化性质的分析可知，土壤中主要阴离子含量 (质量分数，%) 为：Cl^- 0.082，SO_4^{2-} 0.061，CO_3^{2-} 0.001，HCO_3^- 0.048，NO_3^- 0.003，pH值为5.4，土壤含水量21.1%，有机质含量为2.44%。表2是埋样1 a后试样周围土壤的微生物数据，由数据分析可知，在新加坡酸性土壤环境下，酸性硫化菌

表1 Q235钢和X70钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Q235 and X70 steels

(mass fraction / %)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Nb	Cu	Fe
Q235	0.14	0.13	0.44	0.015	0.031	---	---	---	---	Bal.
X70	0.045	0.26	1.48	0.017	0.001	0.16	0.23	0.033	0.21	Bal.

的数量最多，其次为中性硫化菌。X70钢周围土壤的硫化菌数量明显高于Q235钢，而硫酸盐还原菌的数量较低，对于腐蚀而言，硫化菌的繁殖能够降低硫酸盐还原菌的破坏作用[3]。

3.3 现场埋样的宏观形貌

图2是Q235钢和X70钢在新加坡埋样1 a后除锈前和除锈后的宏观形貌图，从图中可以看出，Q235钢与X70钢的表层腐蚀产物为红棕色，底层腐蚀产物为黑色，腐蚀产物覆盖于钢铁表面，与基体结合比较牢固，通过图2a和c的比较可以看出，Q235钢表面形成的红色腐蚀产物多于X70钢。去除腐蚀产物后发现试样主要发生局部腐蚀，试样表面凹凸不平，且Q235钢表面点蚀坑的面积和密度大于X70钢，如图图2b和d所示。

3.4 试样的微观形貌

图3是X70钢和Q235钢埋样1 a后带腐蚀产物的扫描电镜图，从图中可以看出两种材料腐蚀产物的微观形貌相似，产物呈小颗粒团聚状，颗粒之间存在较大的孔隙，这种结构造成腐蚀性离子可以通过孔隙渗入基体表面发生反应，从而加速点蚀的发生。图3b是图3a的局部放大图，从图中看出X70钢腐蚀产物为层状结构，层与层之间结合致密致密，同

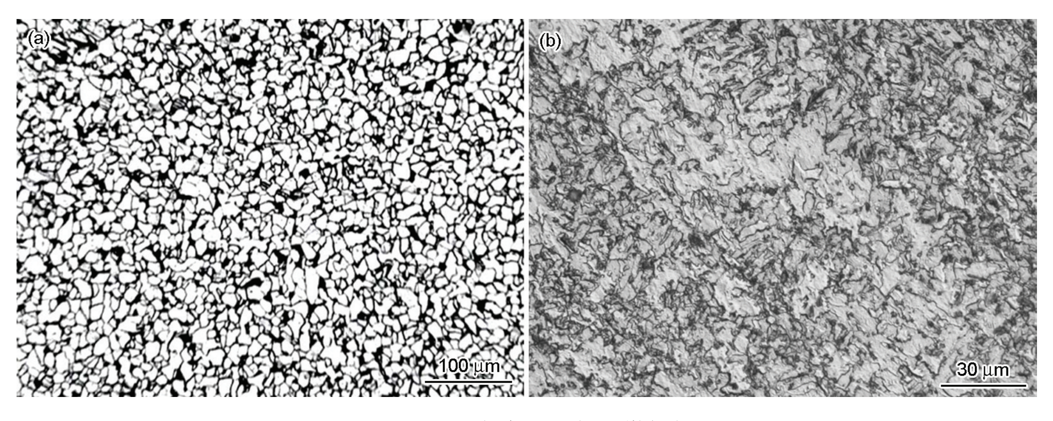


图1 Q235钢与X70钢显微组织

Fig.1 Metallography structures of Q235 steel (a) and X70 steel (b)

表2 试样周围微生物性质

Table 2 Content of micro bacteria on the sample surface

Test position	Sulfate-reducing bacteria / g^{-1}	Acidic sulfur bacteria / g^{-1}	Neutral sulfur bacteria / g^{-1}	Heterotrophic bacteria / g^{-1}	Fungi / g^{-1}
X70 surface	20	400000	6000	600	240
Q235 surface	1000	41333	1400	1800	120

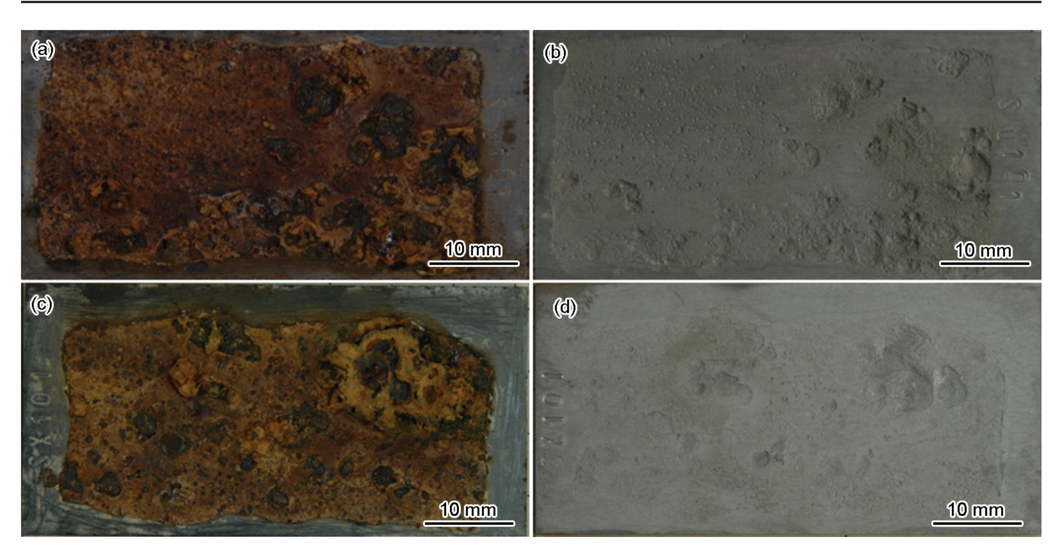
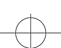


图2 Q235钢和X70钢在新加坡土壤环境中埋样1 a后的宏观形貌图

Fig.2 Morphologies of Q235 (a, b) and X70 (c, d) steel with (a, c) and without (b, d) product in Singapore soil buried for 1 a



时层表面存在较宽的裂纹；图3d是图3c的局部放大图，Q235钢腐蚀产物为颗粒状团聚体，颗粒之间结合疏松多孔。

图4是两种钢材除锈后的扫描电镜形貌，从图中可以看出X70钢与Q235钢表面存在尺寸较大的点蚀坑，在大的点蚀坑周围分布着许多小的点蚀坑。相对于Q235钢，X70钢表面的点蚀坑的深度和大小要小于Q235钢，结合图1的结果可知在新加坡土壤中Q235钢的局部腐蚀更为严重。

3.5 腐蚀速率及点蚀深度分析

通过失重法计算得到X70钢在新加坡土壤腐蚀1 a后的腐蚀速率为0.08 mm/a，Q235钢的腐蚀速率为0.09 mm/a，略高于X70钢，两种钢在新加坡土壤中的腐蚀速率低于国内鹰潭土壤中的腐蚀速率。利用三维体视显微镜测量的腐蚀坑深度如表3所示。

从表3中可以看出，Q235钢的点蚀因子大于

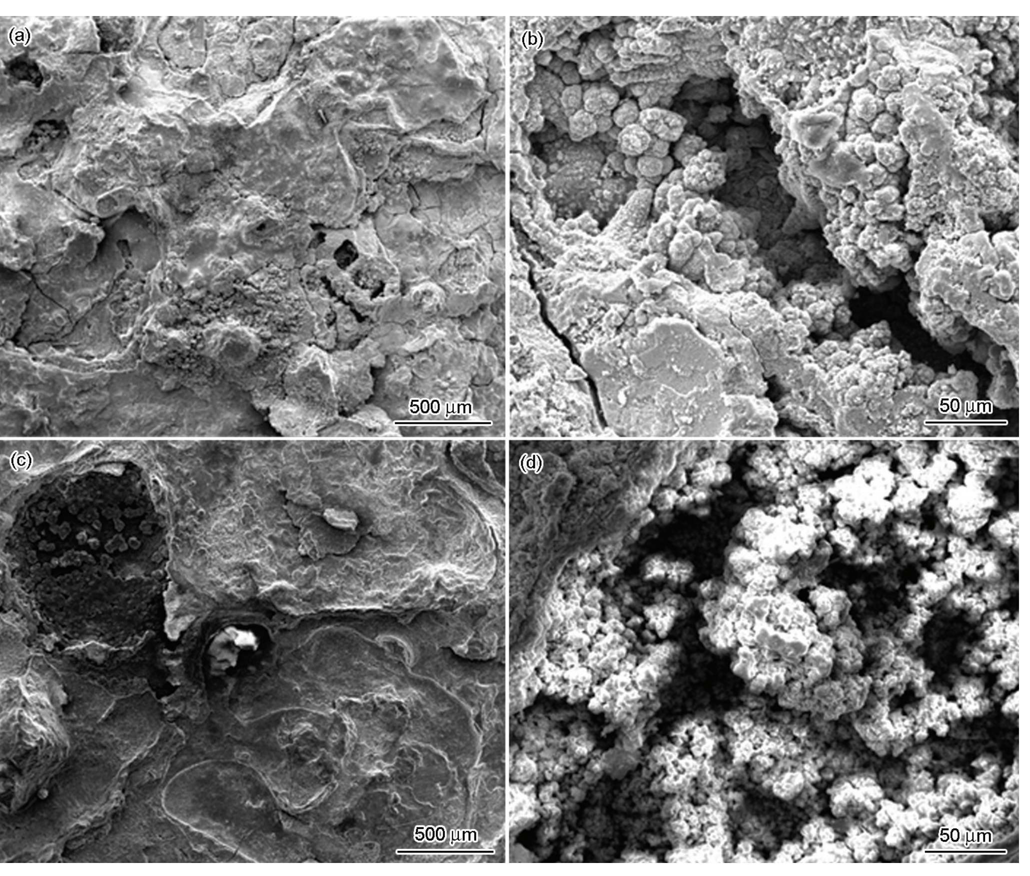


图3 X70钢和Q235钢在新加坡土壤环境中埋样1 a后带锈层的SEM像

Fig.3 SEM images of X70 (a, b) and Q235 (c, d) steel in Singapore soil buried for 1 a with corrosion product

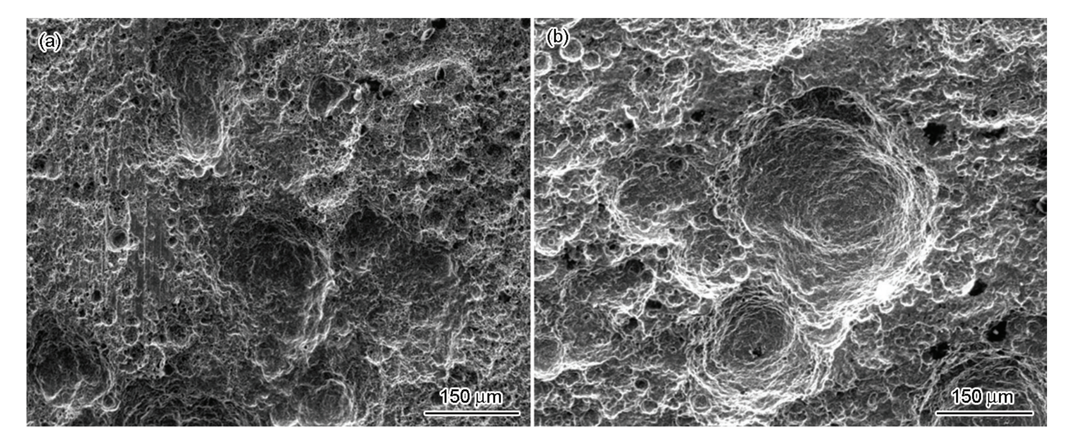


图4 X70钢和Q235钢在新加坡土壤环境中埋样1 a后去除锈层的SEM像

Fig.4 SEM images of X70 (a) and Q235 (b) steel in Singapore soil buried for 1 a without corrosion product

表3 X70钢和Q235钢在新加坡土壤环境中埋样1 a后的腐蚀速率与点蚀坑深度

Table 3 Corrosion rate and pitting depth of Q235 and X70 steel buried for 1 a

Material	Average corrosion rate / $mm\cdot a^{-1}$	Maxium pit depth / mm	Average corrosion depth / mm	Pitting factor
X70	0.08	1.28	0.042	30
Q235	0.09	1.46	0.035	41

X70钢，且点蚀因子远大于1，说明材料发生局部腐蚀，点蚀因子越大材料的局部破坏越严重[12]，Q235钢的点蚀因子大于X70钢，因此Q235钢的局部破坏大于X70钢。

3.6 腐蚀产物分析

图5和6分别为X70钢和Q235钢埋样1 a后腐蚀产物的XRD谱。对谱图进行分析可知70钢与Q235钢的腐蚀产物相同，均为Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeOOH和FeOCl，XRD谱中的SiO_2是土壤的主要组成成分。

4 讨论

研究认为钢的显微组织对其耐蚀性有着显著影响[13]，Q235钢的组织为铁素体+珠光体，在电化学腐蚀过程中，钢中的珠光体属于耐蚀性较差的组织，珠光体中的渗碳体与铁素体之间的电位差较大，从而加速了珠光体的局部腐蚀。另外珠光体中的渗碳体电位较高，是微电池的阴极相，而铁素体基体则是微电池的阳极相，随着珠光体含量的增加，阴极相数量增加，从而会加速腐蚀速率。Q235钢中的Mn含量仅为0.44%，而X70钢中Mn含量为1.48% (见表1)，Mn是强烈稳定奥氏体的合金元素之一，可有效的降低奥氏体的分解速度，推迟铁素体和珠光体的相变，从而提高了X70钢的耐蚀性。

金属材料的腐蚀除了受材料本身的组成与显微组织的影响外，同时也受气象因素、土壤类型、土壤结构等多种因素的影响。在材料的腐蚀过程中。诸多因素既互相促进又互相制约。新加坡土壤土壤含水率较高，水对土壤中电解质的溶解而析出的离子也较多，较高的离子浓度提高了土壤的导电性，在盐浓差等作用下，加快了土壤对材料的腐蚀速度。

碳钢在新加坡酸性土壤中的电化学反应如下[14]，

阳极为Fe的溶解：$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ (2)

阴极反应为： $H^+ + e \rightarrow H$ (3)

$$H + H \rightarrow H_2 \quad (4)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (5)$$

除了以上反应，阳极过程更加复杂，包括Fe的溶解以及Fe的化合物的形成：

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O \quad (6)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \quad (7)$$

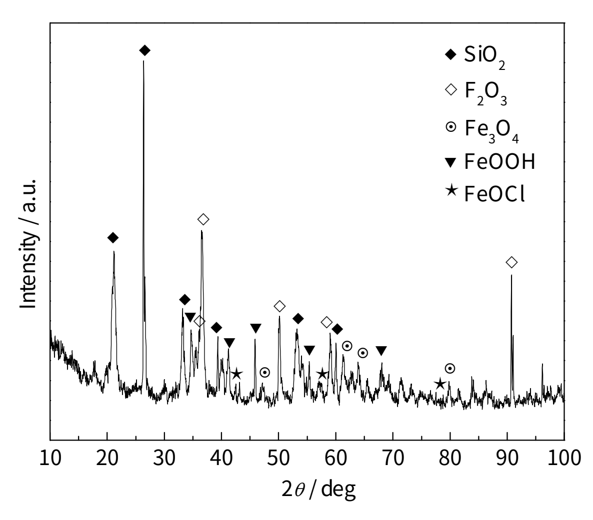


图5 X70钢在新加坡土壤环境中埋样1 a后腐蚀产物的XRD分析

Fig.5 XRD patterns of corrosion product of X70 steel in Singapore soil buried for 1 a

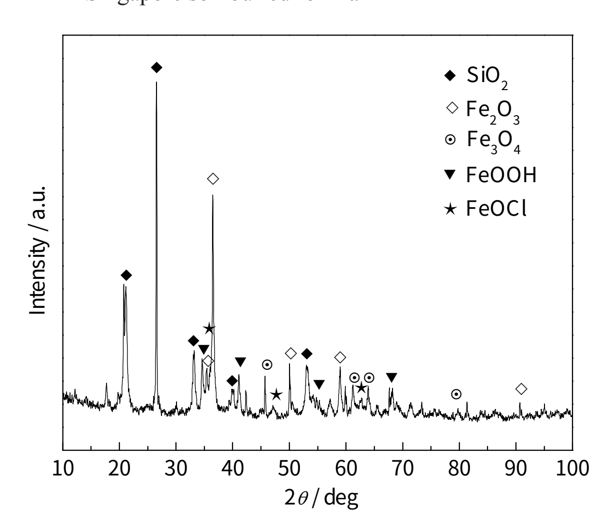


图6 Q235钢在新加坡土壤环境中埋样1 a后腐蚀产物的XRD分析

Fig.6 XRD patterns of corrosion product of Q235 steel in Singapore soil buried for 1 a

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2O \quad (8)$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) + H_2O \quad (9)$$

$$8FeO(OH) + Fe^{2+} \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (10)$$

由于土壤中含有较多的Cl^-，容易与溶解的Fe^{2+}，Fe^{3+}形成金属配合物，反应如下[15]：

$$(Fe^{2+}, Fe^{3+}) + Cl^- + OH^- \rightarrow FeOCl + HCl \quad (11)$$

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \quad (12)$$

通过腐蚀产物的XRD分析可知(如图6)存在反应(8~11)。腐蚀产物$Fe(OH)_2$与$Fe(OH)_3$溶解度小，在钢铁材料表面形成一层覆盖层，由于腐蚀产物层比较粗糙，表面存在裂纹和小的孔洞(如图2)，在这些表面缺陷处容易发生局部腐蚀，随着局部腐蚀的进行，阳极与阴极反应位点将发生分离，阳极溶解反应主要位于缺陷内部，而阴极还原反应将发生在缺陷外部，从而形成大阴极小阳极加速了局部腐蚀，导致了严重的点蚀[16]。在酸性环境下阴极主要发生析氢反应(3)、(4)，随着反应(3)的进行，H将会沿着表层腐蚀产物的裂缝或空隙等缺陷点渗入到钢铁基体，在钢铁与电解质溶液界面处发生H原子的氧化生成H^+，导致点蚀坑处的局部酸化，从而加速了阳极溶解[17]。同时在反应(2)的进行过程中将会产生大量的Fe^{2+}，因此点蚀坑内的正电荷将会增多，为了维持点蚀坑内的电中性，阳离子(如Fe^{2+})将会扩散到点蚀坑外，而阴离子(如Cl^-)将会扩散进入坑内，从而造成点蚀坑内Cl^-的富集，Cl^-易与H^+结合形成强酸，促进点蚀的进一步发生，形成大的点蚀坑(如图3)。点蚀坑外Fe^{2+}的局部富集导致Fe^{2+}饱和或超饱和，Fe^{2+}与OH^-结合形成$Fe(OH)_2$沉淀，沉淀与泥土颗粒结合在一起，在钢铁表面形成一层保护层。

5 结论

(1) 在新加坡土壤环境中Q235钢和X70钢以局部腐蚀为主，Q235钢的局部腐蚀较X70钢严重。

(2) 两种钢的腐蚀产物组成相似，均为α-Fe_2O_3、Fe_3O_4、α-FeOOH、FeOCl，腐蚀产物表面粗糙，产物表面存在裂纹与孔洞，这种结构造成腐蚀性离子可以通过孔隙渗入基体表面继续反应，加速局部腐蚀的进行。

参考文献

[1] Alamilla J L, Espinosa-Medina M A, Sosa E. Modelling steel corrosion damage in soil environment [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2628

[2] Liu Z Y, Li X G, Chen Y F. *In-situ* characterization of the electrochemistry of grain and grain boundary of an X70 steel in a near-neutral pH solutiont [J]. Electroch. Commun., 2010, 12(7): 936

[3] 刘智勇, 王力伟, 杜翠薇. Q235钢和X70管线钢在北美山地灰钙土中的短期腐蚀行为 [J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(8): 1021

[4] Cole I S, Marney D. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 5

[5] 陈旭, 杜翠薇, 李晓刚. 含水量对X70钢在大港滨海盐渍土壤中腐蚀行为的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 30: 730

[6] 武俊伟, 杜翠薇, 李晓刚. 低碳钢在库尔勒土壤中腐蚀行为的室内研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(4): 280

[7] 梁平, 杜翠薇, 李晓刚. 库尔勒土壤模拟溶液的模拟性和加速性研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 97

[8] 梁平, 杜翠薇, 李晓刚. X70管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀因素灰关联分析 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(4): 231

[9] 朱敏, 杜翠微, 李晓刚. Q235钢在北京土壤环境中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 199

[10] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[11] GB/T 16545-1996, 金属与合金腐蚀产物的清除 [S]

[12] GB/T 18590-2001, 金属与合金点蚀评定方法 [S]

[13] 徐筱芗. 不同显微组织钢板耐蚀性研究 [J]. 河南冶金, 2013, 21(1): 15

[14] Bordbar S, Alizadeh M, Hashemi S H. Effects of microstructure alteration on corrosion behavior of welded joint in API X70 pipeline steel [J]. Mater. Des., 2013, 45: 597

[15] Alizadeh M, Bordbar S. The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution [J]. Corros. Sci., 2013, 70: 170

[16] Tang Y, Zuo Y, Wang J N. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 111

[17] Bordbar S, Alizadeh M, Hashemi S H. The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution [J]. Corros. Sci., 2013, 70: 170

